

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-134440

(43)Date of publication of application : 28.05.1996

(51)Int.CI. C09K 11/00

C09K 11/64

H05B 33/14

(21)Application number : 06-302725

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

SHARP CORP

(22)Date of filing : 14.11.1994

(72)Inventor : SUGIOKA AKIKO

TAKAHASHI NORIYUKI

YASHIMA ISAMU

HIGUCHI MAKOTO

MIKAMI AKIYOSHI

TERADA KOSUKE

OKADA KATSUHIRO

(54) THIN-FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thin-film electroluminescent material which can give a blue emitter for electroluminescence which is excellent in terms of color coordinate and can be easily produced industrially and to provide a thin-film electroluminescent element using the same as a luminous layer.

CONSTITUTION: A thin-film electroluminescent material comprising an alkaline earth thioaluminate represented by the compsn. formula: $(MS)_x(Al_2O_3)_y:RE$ [wherein M is Ca, Sr, or Ba; Re is a lanthanoid element; and x and y are each independently an integer] is provided.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-134440

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int. Cl. ⁶

C09K 11/00

11/64

H05B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

F 9280-4 H

C P C 9280-4 H

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3

F D

(全9頁)

(21) 出願番号 特願平6-302725

(22) 出願日 平成6年(1994)11月14日

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 杉岡 晶子

埼玉県上尾市大字原市1333番地の2三井金

属鉱業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高橋 慈之

埼玉県上尾市大字原市1333番地の2三井金

属鉱業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 伊東 辰雄 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜エレクトロルミネッセンス素子

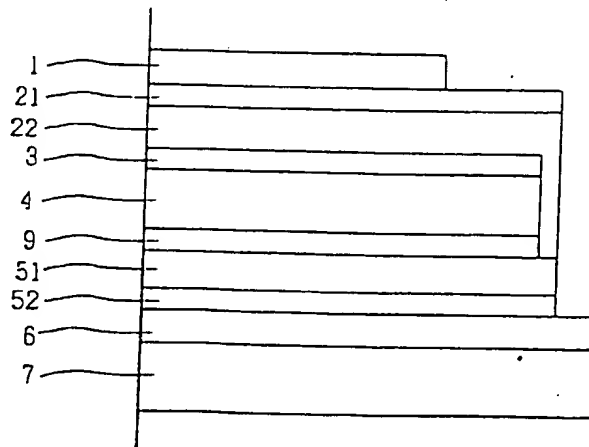
(57) 【要約】

【目的】 色座標の点で優れ、工業的に容易に製造可能なエレクトロルミネッセンス用青色発光体が得られる薄膜エレクトロルミネッセンス材料および該材料を発光層とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】 組成式が次式：

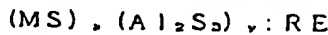
$(MS)_x (Al_2S_3)_y : RE$

【但し、MはCa、SrまたはBaを示し、Reはランタノイド系元素を示し、xとyは整数であり、同一でも異なってもよい】で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が次式：



〔但し、MはCa、SrまたはBaを示し、REはランタノイド系元素を示し、xとyは整数であり、同一でも異なってもよい〕で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項2】 前記組成式が $SrAl_2S_4:Ce$ 、 $CaAl_2S_4:Ce$ 、 $BaAl_2S_4:Ce$ 、 $BaAl_4S_7:Ce$ 、 $Sr_2Al_2S_6:Ce$ 、 $Ba_2Al_2S_6:Ce$ 、 $SrAl_2S_4:Eu$ 、 $BaAl_2S_4:Eu$ 、 $BaAl_4S_7:Eu$ 、 $Sr_2Al_2S_6:Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6:Eu$ 、 $CaAl_2S_4:Eu$ 、 $Ca_2Al_2S_6:Eu$ 、 $Ba_2Al_2S_6:Eu$ 、 $Ba_6Al_2S_8:Eu$ から選択される請求項1に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス材料。

【請求項3】 請求項1～2に記載の薄膜エレクトロルミネッセンス材料を発光層に用いた薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電界の印加によって発光するエレクトロルミネッセンス素子（EL素子）に関するものであり、特にその薄膜発光層に用いられる薄膜EL材料および該材料を用いた薄膜EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 薄膜ELパネルのフルカラー化のために赤色、緑色、青色を呈するEL発光材料の研究が進められている。しかし現在のところ輝度が高く、色純度に優れた青色発光材料に良いものがない。青色発光材料として最も進んだものの一つに $SrS:Ce$ があり、近年の開発により輝度、色純度共に著しく向上している。しかし、 SrS 自体に潮解性があることや、完全な合成のためには1400℃以上の加熱が必要等の特徴があり、工業的な製造工程の中での障害となっている。

【0003】 最近 $MGa_2S_4:Ce$ （M：アルカリ土類元素）を用いた薄膜ELが開発され、高輝度でより短い波長で発光する点から注目を集めている（特開平5-65478号公報）。また $LeTh$ には Eu^{2+} を添加したアルカリ土類チオアルミネートが主として緑色領域で発光することを報告している（*Mater. Sci. Eng.* B14（1992）393）。 SrS に比べてこれらのチオガレート、チオアルミネートは一般に合成温度が1100℃程度でよい等の利点を持ち工業的に優れている。チオアルミネートはチオガレートのGaをAlで置換した形の化合物であり、一般的にランタノイド系元素の置換サイト（アルカリ土類金属サイト）がチオガレートより大きい傾向がある。従って、特にEu、Ceを置換した場合には発光スペクトルが短波長シフトするため、より純粋な青色発光を呈すると考えられる。

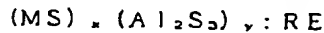
【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、色座標の点で優れ、工業的に容易に製造可能なEL用青色発光体が得られる薄膜EL材料および該材料を発光層とする薄膜EL素子を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は次に示す薄膜EL材料によって達成される。

【0006】 すなわち、本発明は、組成式が次式



〔但し、MはCa、SrまたはBaを示し、REはランタノイド系元素をそれぞれ示し、xとyは整数であり、同一でも異なってもよい〕で表わされるアルカリ土類チオアルミネートからなることを特徴とする薄膜EL材料である。

【0007】 上記したように、上式中、Mはカルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）またはバリウム（Ba）を示す。またREはランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジム（N

d）、ユウロビウム（Eu）等のランタノイド系元素を示すが、その中でもセリウムまたはユウロビウムが好ましく用いられる。このセリウムは安価であり、経済的な点からも優れている。

【0008】 本発明ではこのように上記したアルカリ土類チオアルミネートを母材料とし、セリウム等のランタノイド系元素を付活剤（発光中心）とするものである。このような具体的な薄膜EL材料としては $SrAl_2S_4$ 、 $CaAl_2S_4$ 、 $Ca_2Al_2S_6$ 、 $BaAl_2S_4$ 、 $BaAl_4S_7$ 、 $Ba_2Al_2S_6$ 、 $Ba_6Al_2S_8$ 、 $Sr_2Al_2S_6$ 、 $Ba_2Al_2S_6$ 等が挙げられる。

【0009】 このような薄膜EL材料を得るのは例えば以下の方法で行われる。すなわち、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等を適当な条件下で硫化し、 CaS 、 SrS あるいは BaS とした後、 Al_2S_3 と適当なモル比で混合し、付活剤として $CeCl_3$ または Eu_2O_3 を加えた混合物を、900～1000℃の温度で H_2S 中において焼成して得られる。もちろんこれらの材料に代えて出発原料として Al_2O_3 、 CeO_2 、 CeF_3 、 Ce_2S_3 、 EuF_3 等を用いることも可能であり、またアルカリ土類化合物とアルミニウム化合物を混合した後、一度に硫化しても良い。またCeを付活剤として使用する場合には、電荷補償剤としてK、Na等の適当なイオン半径を持つ1価の陽イオンまたは3価の陰イオンを共添加すると発光強度が増大する。

【0010】 本発明の薄膜EL素子は、上記した薄膜EL材料を発光層として用いるものである。このような薄膜EL素子の構成を示す一例を図1に示す。同図において、1はAl等の上部電極（背面電極）、2は上部絶縁層、3はバッファ層、4は発光層、5は下部絶縁層、6はITO等の下部電極（透明電極）、7はガラス基板で

ある。

【0011】この図1に示したのは発光層を上下絶縁層（膜）で挟む二重絶縁膜型薄膜EL素子で、ガラス基板上に下部電極（透明電極）、下部絶縁層、発光層、バッファ層、上部絶縁層、上部電極（背面電極）を順次積層した構造のものである。透明電極にはITOを用い、EB蒸着法あるいは高周波スパッタ法により20nm程度の膜厚で形成される。下部絶縁層は高周波スパッタ法によりSiO₂を成長後、Si₃N₄を積層成長して形成される。発光層の形成法としてはEB蒸着法、高周波スパッタ法等の方法が可能であるが、後述する実施例では基板温度150℃、硫化水素を8%含むArガス中でスパッタにより形成した。上部絶縁層としてSi₃N₄層とSiO₂層を高周波スパッタにより形成した後、630～700℃に設定された真空中において1時間程度の熱処理を施し、さらに例えばAlからなる上部電極を真空蒸着法により形成する。

【0012】また、上部絶縁層2はSiO₂層21、Si₃N₄層22からなり、下部絶縁層5はSi₃N₄層5 *

* 1、SiO₂層52からなる。これら各層の厚みは、例えばSiO₂層21:0.005μm、Si₃N₄層22:0.12μm、バッファ層3:0.1μm、発光層4:0.6μm、Si₃N₄層51:0.2μm、SiO₂層52:0.05μmである。

【0013】

【実施例】以下、実施例に従って本発明の詳細を述べる。

【0014】実施例1

BaCO₃を出発原料とし、H₂S中で500℃で2時間、600℃で2時間、900℃で4時間加熱した。これをふるいにかけて粒度を揃えた後、H₂S中1000℃で4時間加熱し、再びふるいにかけて粒度を揃えてBaSを得た。こうして得られたBaSをAl₂S₃、CeCl₃、KCl、Eu₂O₃と共に表1に示す割合で混合し、さらにH₂S中1000℃で5時間加熱した。

【0015】

【表1】

	モル比		モル%		
	BaS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
BaAl ₂ S ₄ :Ce,K	1	1	1	1	0
BaAl ₂ S ₄ :Eu	1	1	0	0	1
BaAl ₂ S ₇ :Ce,K	1	2	1	1	0
BaAl ₂ S ₇ :Eu	1	2	0	0	1
Ba ₂ Al ₂ S ₆ :Ce,K	2	1	1	1	0
Ba ₂ Al ₂ S ₆ :Eu	2	1	0	0	1
Ba ₄ Al ₂ S ₇ :Eu	4	1	0	0	1
Ba ₅ Al ₂ S ₈ :Eu	5	1	0	0	1

【0016】得られた化合物（BaAl₂S₄:Ce、K、BaAl₂S₇:Ce、K、Ba₂Al₂S₆:Ce、K、BaAl₂S₄:Eu、BaAl₂S₇:Eu、Ba₂Al₂S₆:Eu、Ba₄Al₂S₇:Eu、Ba₅Al₂S₈:Eu）の280nm～350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図2～3に示す。この図2～3から主として青色領域に発光ピークがあることが判る。またEuによる発光スペクトルの半値全幅は

Ceのそれよりも小さく、約半分になることが判る。

【0017】これらの材料のうちBaAl₂S₄:Euを用いて表2に示す条件下、薄膜からなる発光層および絶縁層を形成し、さらに図1に示されるような薄膜EL素子を作成した。

【0018】

【表2】

製膜条件	発光層	絶縁層 (Si ₃ N ₄)
成長方法	高周波マグネトロンスパッタ法	
スパッタガス	92% Ar + 8% H ₂ S	Ar
ガス圧力 (Pa)	2	0.8
基板温度 (°C)	100~150	200
スパッタ電力 (W)	150	150
成長速度 (Å/min)	17~25	10
ターゲット寸法 (mm)	80	250

[0019] この薄膜EL素子は青色のエレクトロルミネッセンスを呈した。この薄膜EL素子の発光スペクトルを図4に示す。この時の色座標は $X=0.283$ 、 $Y=0.515$ であり、輝度は1KHz駆動時に約 $1\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

[0020] 実施例2

SrSとAl₂S₃、CeCl₃、KCl、Eu₂O₃を表*

*3の割合で混合し、H₂S中1000°Cで5時間加熱して得られた化合物 (SrAl₂S₄:Ce, K, Sr₂Al₂S₅:Ce, K, SrAl₂S₄:Eu, Sr₂Al₂S₅:Eu) の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図5~6に示す。

[0021]

[表3]

	モル比		モル%		
	SrS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
SrAl ₂ S ₄ :Ce, K	1	1	1	1	0
SrAl ₂ S ₄ :Eu	1	1	0	0	1
SrAl ₂ S ₅ :Ce, K	1	2	1	1	0
SrAl ₂ S ₅ :Eu	1	2	0	0	1

[0022] また、これらの材料のうちSrAl₂S₄:Euを用いて表2に示す条件下、薄膜からなる発光層および絶縁層を形成し、さらに図1に示されるような薄膜EL素子を作成した。この薄膜EL素子は青色のエレクトロルミネッセンスを呈した。この薄膜EL素子の発光スペクトルを図7に示す。この時の色座標は $X=0.13$ 、 $Y=0.377$ であり、輝度は1KHz駆動時に約 $1\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

[0023] 実施例3

※

	モル比		モル%		
	CaS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
CaAl ₂ S ₄ :Ce, K	1	1	1	1	0
CaAl ₂ S ₄ :Eu	1	1	0	0	1
Ca ₂ Al ₂ S ₅ :Eu	2	1	0	0	1

[0025]

[発明の効果] 本発明において、例えばBaAl₂S₄:Ce, K、BaAl₂S₅:Ce, K、Ba₂Al₂S₅:Ce, Kでは発光ピークが430nm付近であることが確認された。これはSrS:Ce発光ピーク波長の480nmやMg₂Al₂S₅:Ce (M:アルカリ土類元素) の発光ピーク波長の460nmに比較して50~30nm

※CaSとAl₂S₃、CeCl₃、KCl、Eu₂O₃を表4の割合で混合し、H₂S中1000°Cで5時間加熱して得られた化合物 (CaAl₂S₄:Ce, K, CaAl₂S₄:Eu, Ca₂Al₂S₅:Eu) の280nm~350nmの間の適当な波長で励起した時の発光スペクトルを図8~9に示す。

[0024]

[表4]

も短波長である。また発光イオンとしてCeのかわりにEuを使用すると発光スペクトルの半値全幅が約半分の値となり、色純度が向上することが確認された。

[0026] 以上のような本発明により、色座標、色純度の良い薄膜EL材料および該材料を発光層とする薄膜EL素子が得られた。

[図面の簡単な説明]

【図1】 薄膜EL素子の構成を示す概略図。

【図2】 $M=Ba$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図3】 $M=Ba$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

【図4】 $BaAl_2S_4$: Euを発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトル。

【図5】 $M=Sr$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図6】 $M=Sr$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

【図7】 $SrAl_2S_4$: Euを発光層とした薄膜EL素子の発光スペクトル。

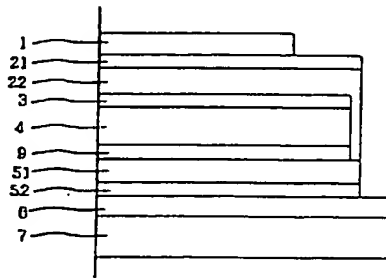
【図8】 $M=Ca$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Ce, K添加)。

【図9】 $M=Ca$ であるチオアルミネートの発光スペクトル (Eu添加)。

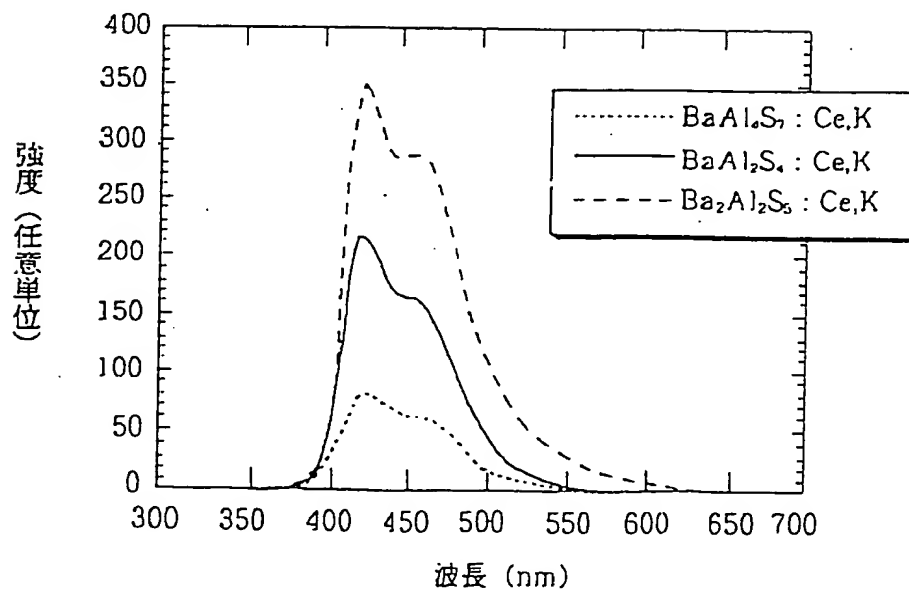
【符号の説明】

1: 上部電極 (背面電極)、2 (21, 22): 上部絶縁層、3: バッファ層、4: 発光層、5 (51, 52): 下部絶縁層、6: 下部電極 (透明電極)、7: ガラス基板。

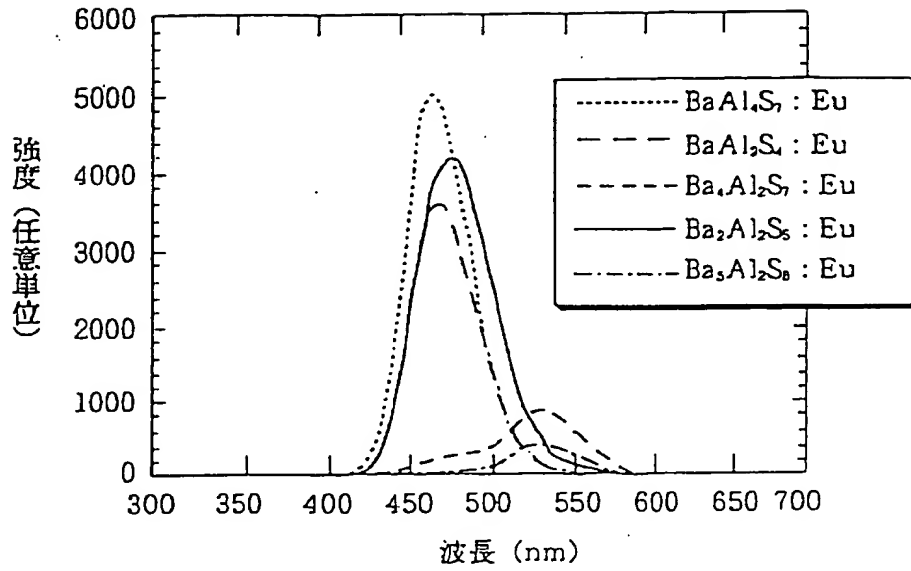
【図1】



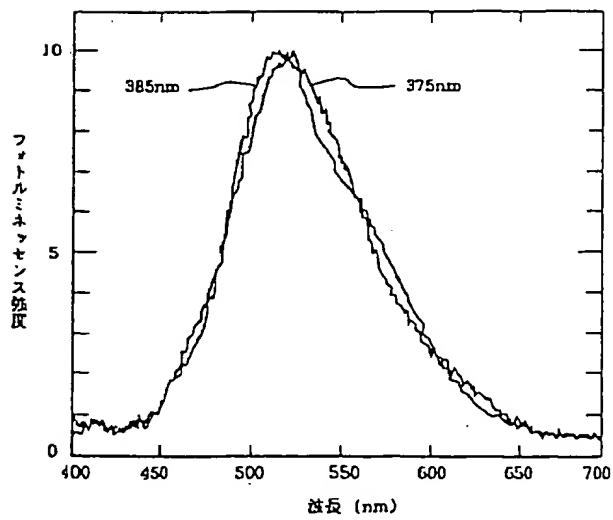
【図2】



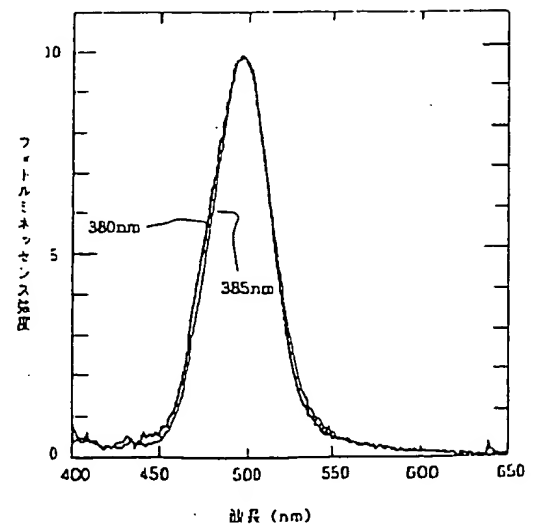
【図 3】



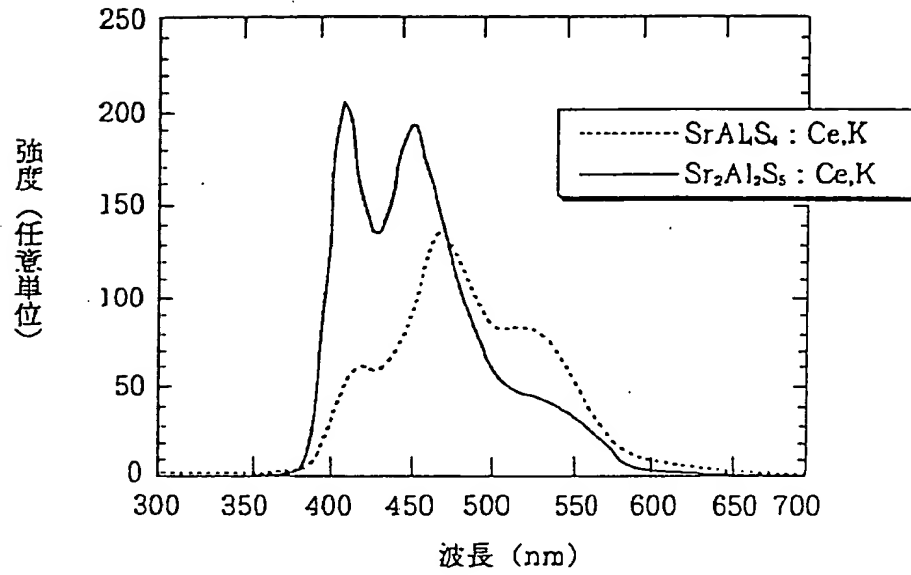
【図 4】



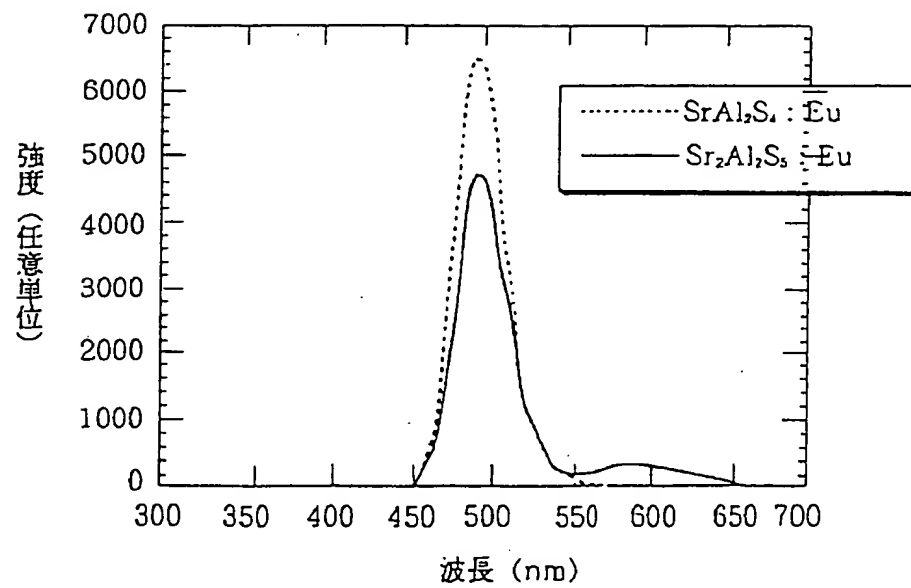
【図 7】



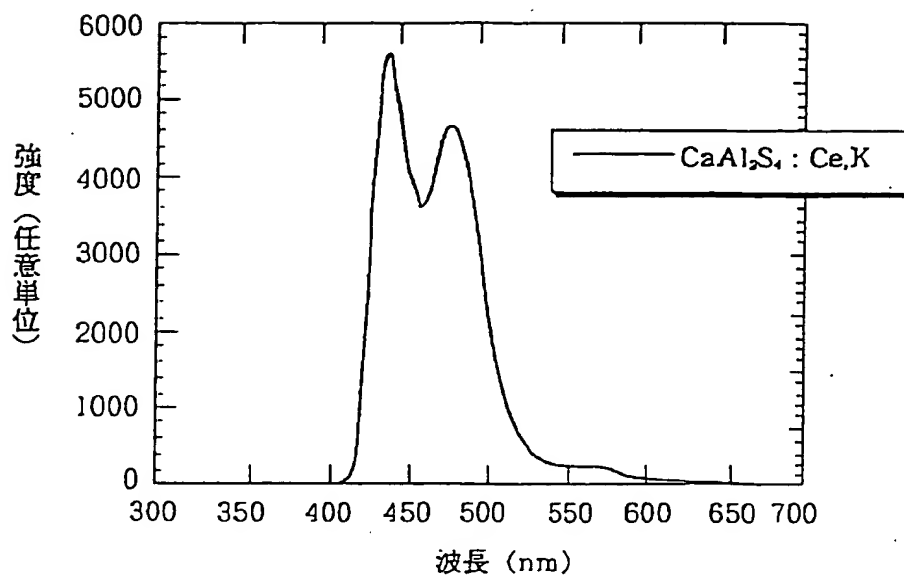
【図 5】



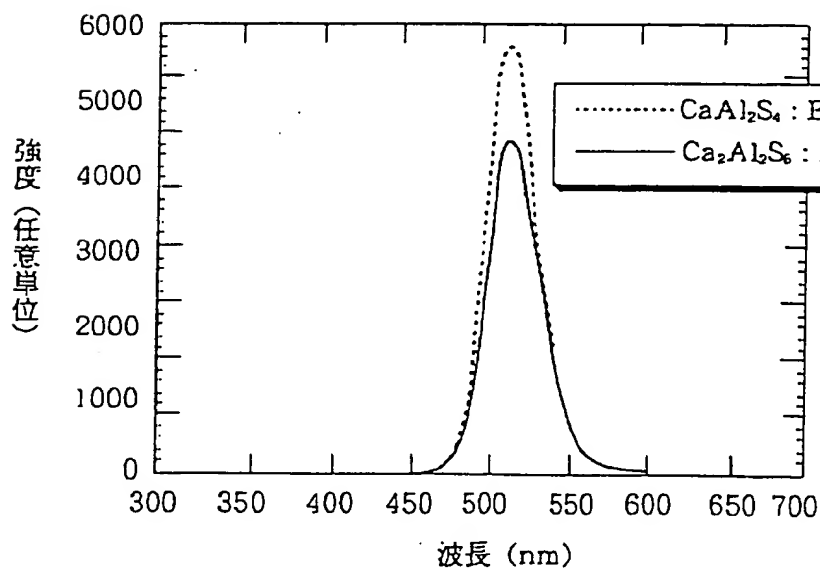
【図 6】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 八島 勇
埼玉県上尾市大字原市1333番地の2三井金
属鉱業株式会社総合研究所内

(72)発明者 樋口 誠
岐阜県吉城郡神岡町大字鹿間1-1神岡鉱
業株式会社内

(72)発明者 三上 明義
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号シャ
ープ株式会社内

(72)発明者 寺田 幸祐
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号シャ
ープ株式会社内

(9)

特開平 8 - 1 3 4 4 0

(72) 発明者 岡田 勝博
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号シャ
ープ株式会社内

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the thin film EL element using the thin film EL material and this material which are used especially for the thin film luminous layer about the electroluminescent element (EL element) which emits light by impression of electric field.

[0002]

[Description of the Prior Art] Research of EL luminescent material which presents red, green, and blue for full-color-izing of a thin film EL panel is advanced. However, there is no thing high [now] brightness and good for a blue luminescent material excellent in color purity. Although it progressed most as a blue luminescent material, SrS:Ce is in one, and brightness and color purity are improving remarkably by development in recent years. However, there are [heating of 1400 degrees C or more] the features, such as need, that deliquescence is in the SrS itself, and for perfect composition, and it has been an obstacle in the inside of a industrial manufacturing process.

[0003] The thin film EL using recently MGa₂ S₄:Ce (M; alkaline-earth element) is developed, and attention is attracted from the point which emits light on shorter wavelength with high brightness (JP, 5-65478, A). Moreover, as for LeThi and others, alkaline-earth thio aluminum NETO which added Eu²⁺ has reported emitting light mainly in a green field (Mat.Sci, Eng.B14(1992) 393). Generally compared with SrS, these thio gallate and thio aluminum NETO excel [degrees C / about 1100] in synthetic temperature industrially with an advantage, such as being good. Thio aluminum NETO is the compound of the form where Ga of thio gallate was replaced with aluminum, and, generally has the inclination for the substitution site (alkaline-earth-metal site) of a lanthanoids system element to be larger than thio gallate. Therefore, when especially Eu and Ce are replaced, in order that an emission spectrum may carry out a short wavelength shift, it is thought that purer blue luminescence is presented.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is excellent in respect of a color coordinate, and is to offer the thin film EL element which makes a luminous layer the thin film EL material and this material from which the blue emitter for EL which can be manufactured is obtained easily industrially.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose of this invention is attained by the thin film EL material shown below.

[0006] That is, this invention is a thin film EL material characterized by the bird clapper from alkaline-earth thio aluminum NETO to which an empirical formula is expressed with following (formula MS) x (aluminum₂S₃) y:RE [however, M shows calcium, Sr, or Ba, RE shows a lanthanoids system element, respectively, and they may differ even if x and y are integers and the same].

[0007] As described above, M shows calcium (calcium), strontium (Sr), or barium (Ba) among an upper formula. Moreover, although RE shows lanthanoids system elements, such as a lanthanum (La), a cerium (Ce), plastic SEOJIUMU (Pr), neodymium (Nd), and a europium (Eu), a cerium or a europium is

preferably used also in it. This cerium is cheap and excellent also from the economical point.

[0008] In this invention, alkaline-earth thio aluminum NETO described above in this way is made into the charge of a base material, and let lanthanoids system elements, such as a cerium, be activators (emission center). As such a concrete thin film EL material, SrAl₂S₄, CaAl₂S₄, calcium₂aluminum₂S₅, BaAl₂S₄, BaAl₄S₇, Ba₄aluminum₂S₇, Ba₅aluminum₂S₈, Sr₂aluminum₂S₅, and Ba₂aluminum₂S₅ grade are mentioned.

[0009] Obtaining such a thin film EL material is performed by the following methods. That is, after sulfurating CaCO₃, SrCO₃, and BaCO₃ grade under suitable conditions and being referred to as CaS, SrS, or BaS, it mixes by aluminum₂S₃ and the suitable mole ratio, and the mixture which added CeCl₃ or Eu₂O₃ as an activator is calcinated in H₂S at the temperature of 900-1000 degrees C, and it is obtained. It is also possible to replace with such material, of course and to use aluminum₂O₃, CeO₂ and CeF₃, Ce₂S₃, and EuF₃ grade as a start raw material, and after mixing an alkaline earth compound and an aluminium compound, you may sulfurate at once. Moreover, if it ***** the univalent cation or the univalent trivalent anion which has suitable ionic radii, such as K and Na, as a charge compensation agent in using Ce as an activator, luminescence intensity will increase.

[0010] The above-mentioned thin film EL material is used for the thin film EL element of this invention as a luminous layer. An example which shows the composition of such a thin film EL element is shown in drawing 1. this drawing -- setting -- 1 -- for a buffer layer and 4, as for a lower insulating layer and 6, a luminous layer and 5 are [up electrodes (back plate), such as aluminum, and 2 / an up insulating layer and 3 / lower electrodes (transparent electrode), such as ITO, and 7] glass substrates

[0011] What was shown in this drawing 1 is the double insulation membrane type thin film EL element which sandwiches a luminous layer by the vertical insulating layer (film), and is a thing of the structure which carried out the laminating of a lower electrode (transparent electrode), a lower insulating layer, a luminous layer, a buffer layer, an up insulating layer, and the up electrode (back plate) one by one on the glass substrate. It is formed in a transparent electrode by about 20nm film pressure of EB vacuum deposition or a RF spatter using ITO. A lower insulating layer carries out laminating growth of Si₃N₄ after growing up SiO₂ by the RF spatter, and is formed. Although methods, such as EB vacuum deposition and a RF spatter, were possible as a method of forming a luminous layer, in the example mentioned later, the substrate temperature of 150 degrees C and the hydrogen sulfide were formed by the spatter in Ar gas included 8%. After forming four layers of Si₃Ns, and SiO two-layer by the RF spatter as an up insulating layer, into the vacuum set as 630-700 degrees C, heat treatment of about 1 hour is performed and the up electrode which consists of aluminum further, for example is formed by the vacuum deposition method.

[0012] moreover, the up insulating layer 2 -- SiO two-layer -- from 21 and Si₃N₄ layer 22 -- becoming - - the lower insulating layer 5 -- Si₃N₄ layer 51 and SiO two-layer -- it consists of 52 The thickness of these each class is 21:0.005 micrometer SiO two-layer and four layers [of Si₃Ns] 22:0.12 micrometer and a 3:0.1 micrometer buffer layer, a 4:0.6 micrometer luminous layer, and four layer two-layer [of Si₃Ns / 51:0.2 micrometer and the 52:0.05 micrometer SiO two-layer].

[0013]

[Example] Hereafter, detail of this invention is given according to an example.

[0014] Example 1 BaCO₃ was used as the start raw material, and it heated at 500 degrees C and heated at 900 degrees C by 600 degrees C in H₂S for 4 hours for 2 hours for 2 hours. After sifting this and arranging grain size, it heated at 1000 degrees C among H₂S for 4 hours, and was sifting again, grain size was arranged, and BaS was obtained. In this way, obtained BaS was mixed at aluminum₂S₃ and a rate which shows in Table 1 with CeCl₂, KCl, and Eu₂O₃, and it heated at 1000 degrees C among H₂S further for 5 hours.

[0015]

[Table 1]

	モル比		モル%		
	BaS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
BaAl ₂ S ₄ : Ce, K	1	1	1	1	0
BaAl ₂ S ₄ : Eu	1	1	0	0	1
BaAl ₄ S ₇ : Ce, K	1	2	1	1	0
BaAl ₄ S ₇ : Eu	1	2	0	0	1
Ba ₂ Al ₂ S ₅ : Ce, K	2	1	1	1	0
Ba ₂ Al ₂ S ₅ : Eu	2	1	0	0	1
Ba ₄ Al ₂ S ₇ : Eu	4	1	0	0	1
Ba ₅ Al ₂ S ₈ : Eu	5	1	0	0	1

[0016] The emission spectrum when exciting on the suitable wavelength between 280nm - 350nm of the obtained compound (BaAl₂S₄: Ce, K, BaAl₄S₇: Ce, K, Ba₂aluminum₂S₅: Ce, K, BaAl₂S₄: Eu, BaAl₄S₇: Eu, Ba₂aluminum₂S₅: Eu, Ba₄aluminum₂S₇: Eu, Ba₅aluminum₂S₈: Eu) is shown in drawing 2 -3. These drawing 2 -3 show that a luminescence peak is mainly in a blue field. Moreover, the full width at half maximum of the emission spectrum by Eu is smaller than that of Ce, and an abbreviation half understands a bird clapper for it.

[0017] The luminous layer and insulating layer which consist of a thin film were formed under the condition shown in Table 2 using BaAl₂S₄:Eu among such material, and the thin film EL element as further shown in drawing 1 was created.

[0018]

[Table 2]

製膜条件	発光層	絶縁層 (Si ₃ N ₄)
成長方法	高周波マグネトロンスパッタ法	
スパッタガス	92 % Ar + 8 % H ₂ S	Ar
ガス圧力 (Pa)	2	0.8
基板温度 (°C)	100~150	200
スパッタ電力 (W)	150	150
成長速度 (Å/min)	17~25	10
ターゲット寸法 (mm)	80	250

[0019] This thin film EL element presented blue electroluminescence. The emission spectrum of this thin film EL element is shown in drawing 4. The color coordinates at this time were X= 0.283 and Y= 0.515, and brightness was about 1 cd/m² at the time of a 1kHz drive.

[0020] aluminum₂S₃, and CeCl₂, KCl and Eu₂O₃ are mixed with example 2SrS at a rate of Table 3. The emission spectrum when exciting on the suitable wavelength between 280nm - 350nm of the compound (SrAl₂S₄: Ce, K, Sr₂aluminum₂S₅: Ce, K, SrAl₂S₄:Eu, Sr₂aluminum₂S₅: Eu) which heated for 5 hours and was obtained at 1000 degrees C of H₂S Naka is shown in drawing 5 -6.

[0021]

[Table 3]

	モル比		モル%		
	SrS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
SrAl ₂ S ₄ : Ce, K	1	1	1	1	0
SrAl ₂ S ₄ : Eu	1	1	0	0	1
SrAl ₄ S ₇ : Ce, K	1	2	1	1	0
SrAl ₄ S ₇ : Eu	1	2	0	0	1

[0022] Moreover, the luminous layer and insulating layer which consist of a thin film were formed under the condition shown in Table 2 using SrAl₂S₄:Eu among such material, and the thin film EL element as further shown in drawing 1 was created. This thin film EL element presented blue electroluminescence. The emission spectrum of this thin film EL element is shown in drawing 7. The color coordinates at this time were X= 0.13 and Y= 0.377, and brightness was about 1 cd/m² at the time of a 1kHz drive.

[0023] aluminum₂S₃, and CeCl₂, KCl and Eu₂O₃ -- Table 4 -- comparatively -- coming out -- mixing - - H₂ -- the emission spectrum when exciting on the suitable wavelength between 280nm - 350nm of the compound (CaAl₂S₄: Ce, K, CaAl₂S₄:Eu, calcium₂aluminum₂S₅: Eu) which heated for 5 hours and was obtained at 1000 degrees C S inside is shown in drawing 8 -9 [example 3CaS, and]

[0024]

[Table 4]

	モル比		モル%		
	CaS	Al ₂ S ₃	CeCl ₃	KCl	Eu ₂ O ₃
CaAl ₂ S ₄ : Ce, K	1	1	1	1	0
CaAl ₂ S ₄ : Eu	1	1	0	0	1
Ca ₂ Al ₂ S ₅ : Eu	2	1	0	0	1

[0025]

[Effect of the Invention] this invention -- setting -- for example, BaAl₂S₄: -- Ce, K, and BaAl₄S₇: -- Ce, K, and Ba₂aluminum₂S₅: -- in Ce and K, it was checked that a luminescence peak is near 430nm As compared with 480nm of a SrS:Ce emission peak wavelength, or 460nm of the emission peak wavelength of MGa₂S₄:Ce (M:alkaline-earth element), no less than 50-30nm of this is short wavelength. Moreover, when Eu was used instead of Ce as luminescence ion, the full width at half maximum of an emission spectrum became the value of an abbreviation half, and it was checked that color purity improves.

[0026] By the above this inventions, the thin film EL element which makes a luminous layer a good thin film EL material and this material of a color coordinate and color purity was obtained.

[Translation done.]